

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-56803

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)6月14日

(51) Int.Cl. <sup>a</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/38	A			
C 2 2 C 19/03	Z			

発明の徴1(全 4 頁)

(21) 出願番号 特願昭59-213509

(22) 出願日 昭和59年(1984)10月11日  
Provisional Publication (JP-A) No. 61-91863

(65) 公開番号 特開昭61-91863

(43) 公開日 昭和61年(1986)5月9日

審判番号 平6-12400

(71) 出願人 999999999  
松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 生駒 宗久  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 川野 博志  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小堀治 明 (外2名)

審判の合議体  
審判長 西 穰之  
審判官 山岸 勝喜  
審判官 寺本 光生

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 密閉形アルカリ蓄電池

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式 $MmNi_xCo_yM_z$  (式中、 $1.5 < x < 5$ 、 $0 \leq z \leq 1.5$ 、 $2.5 < x + y < 5.5$ 、 $4 < x + y + z < 5.5$ でありMはAl、Mn、Cr、Fe、Cu、Sn、Sb、Mo、V、Nb、Ta、Zn、Mg、Zr、Tiの少なくとも1種である。)で表される合金であって、Mmが少なくともLa、Ce、Nd、Prの混合物であり、この混合物中のランタン含有量が55~70重量%である水素吸蔵合金を負極とした密閉形アルカリ蓄電池。

【請求項2】前記Mm中のランタン含有量が55~65重量%である特許請求の範囲第1項記載の密閉形アルカリ蓄電池。

## 【発明の詳細な説明】

産業上の利用分野

本発明は、電気化学的に水素の吸蔵・放出が可能な水素

2

吸蔵合金を負極に用いた密閉形アルカリ蓄電池に関する。

従来例の構成とその問題点

水素吸蔵合金を負極とし、正極にニッケル酸化物を用いたニッケル-水素蓄電池が提案されている。負極にはLaNi系やCaNi系などの水素吸蔵合金が用いられている。この電池系は、ニッケル-カドミウム蓄電池より高容量化が可能で低公害の二次電池として期待されている。

CaNi系合金の代表的なものであるCaNi<sub>5</sub>を電極として用いた場合、安価で初期容量が大きい、サイクル寿命は短いという欠点を持っている。また、CaNi<sub>5</sub>合金を負極として用いた場合、放電電位が低いという欠点がある。一方、LaNi系合金の代表的なものであるLaNi<sub>5</sub>合金を負極として用いた場合、サイクル寿命は良好であるが、高価で、常温付近における放電容量が小さいという問題が

ある。

また、これに近い例として、 $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Ni}_{5-y}\text{M}_y$  合金が提案されている（特開昭51-15234）。ここで、Rは希土類金属、MはCo、CuまたはFeで、 $0 < x < 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ である。即ち、 $\text{La}_{1-x}\text{R}_x$ と合金化するNiは少なくとも4原子、Mは最大1原子である。Rとして希土類単体金属を添加しているが、Laより高価な金属が多い。この範囲内では、密閉形電池を構成した場合、過充電時に電池内圧の上昇が見られ、放電容量も小さくなり、サイクル寿命も短くなるなどの問題があった。特に、高容量（94wh/以上）密閉形アルカリ蓄電池を構成した場合に顕著であった。

#### 発明の目的

本発明はMm中のランタン含有量と過充電時に発生する酸素ガスイオン化能に着目し、比較的安価な材料を用いて負極を構成し、充放電サイクル寿命が長く、過充電時の発生ガスによる内圧上昇が少ない密閉形アルカリ蓄電池、特に高容量（94wh/以上）タイプの密閉形アルカリ蓄電池を得ることを目的とする。

#### 発明の構成

本発明の密閉形アルカリ蓄電池は、一般式  $\text{MmNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z$ （式中、 $1.5 < x < 5.0$ 、 $0 \leq z \leq 1.5$ 、 $2.5 < x + y < 5.5$ 、 $4 < x + y + z < 5.5$ （MはAl、Mn、Cr、Fe、Cu、Sn、Sb、Mo、V、Nb、Ta、Zn、Mg、Zr、Tiの少なくとも1種）で表わせる合金において、Mmは希土類金属に3種以上の混合物であり、Mm中のランタン含有量が50～70重量%である水素吸蔵合金を負極に備えたものである。本発明による容易に、充放電サイクル寿命が良好で、過充電時の発生ガスによる内圧上昇が少ない密閉形アルカリ蓄電池が得られる。

#### 実施例の説明

以下本発明をその実施例により説明する。

#### 実施例

市販のミッシュメタルMm（La:24.87重量%、Ce:51.75重量%、Nd:10.84重量%、Pr:5.49重量%、他）についてそのLa含有量が25,48,50,55,62,65,70重量%となるように調整し、これに、ニッケル（純度99%以上）、コバルト（純度99%以上）と、Mとして、アルミニウム、マンガン、クロム、鉄、銅、錫、アンチモン、モリブデン、バナジウム、ニオブ、タンタル、亜鉛、マグネシウム、ジルコニウム、チタンなどから1種以上を選択し、各試料を一定の組成比に秤量、混合し、アーク溶解炉に入れて、 $10^{-4} \sim 10^{-5}$  Torrまで真空状態にした後、アルゴンガス雰囲気中（減圧状態）でアーク放電し、加熱溶解させた試料の均質化を図るために数回反転させて合金試料とした。比較のために、 $\text{LaNi}_5$ 、 $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_{4.0}\text{Co}$ 合金を用いた。

これらの合金を粗粉碎後、ボールミルで $38\mu\text{m}$ 以下の微粉末にした後、ポリビニルアルコールの5重量%水溶液と混合しペースト状にした。このペースト状混合粉末を

発泡メタルに充填し、乾燥、加圧（1.8トン/ $\text{cm}^2$ ）した後、真空中120℃で熱処理を行い、リードを取り付け負極とした。用いた負極の合金組成を表に示した。C～Xの負極については、Mm中のランタン含有量がそれぞれ25、48、50、55、62、65、70重量%である。

これらの負極と公知のニッケル極を正極として単2形の密閉形ニッケル-水素蓄電池（公称容量3.5Ah、160wh/）を構成した。充放電サイクルと充電末期の電池内圧力の関係を調べた結果を第1図に示した。充放電条件は、充電が0.5Aで6時間7分、放電が0.5Aで4時間22分であり、I.E.C.規格に準じる条件である。

負極	組成式
A	$\text{LaNi}_5$
B	$\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_{4.0}\text{Co}$
C	$\text{MmNi}_{2.5}\text{Co}_{2.0}\text{Al}_{0.5}$
D	$\text{MmNi}_{2.0}\text{Co}_{1.5}\text{Al}_{0.5}$
E	$\text{MmNi}_{1.0}\text{Co}_{2.0}\text{Al}_{0.5}$
F	$\text{MmNi}_4\text{Co}$
G	$\text{MmNi}_2\text{Co}_2$
H	$\text{MmNi}_2\text{Co}_3$
I	$\text{MmNi}_{2.5}\text{Co}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}$
J	$\text{MmNi}_{2.0}\text{Co}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}$
K	$\text{MmNi}_{2.5}\text{Co}_{2.0}\text{Cu}_{0.5}$
L	$\text{MmNi}_{2.5}\text{Co}_{2.0}\text{Fe}_{0.5}$
M	$\text{MmNi}_{2.5}\text{Co}_{2.0}\text{Mn}_{0.5}$
N	$\text{MmNi}_{2.5}\text{Co}_{2.0}\text{Cr}_{0.5}$
O	$\text{MmNi}_{2.5}\text{Co}_{2.0}\text{Cr}_{0.125}\text{Mn}_{0.125}$
P	$\text{MmNi}_{2.0}\text{Co}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{V}_{0.5}$
Q	$\text{MmNi}_{2.0}\text{Co}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}$
R	$\text{MmNi}_{2.0}\text{Co}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}$
S	$\text{MmNi}_{2.0}\text{Co}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}$
T	$\text{MmNi}_{2.0}\text{Co}_{2.5}\text{Cr}_{0.5}$
U	$\text{MmNi}_{2.0}\text{Co}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}$
V	$\text{MmNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}\text{Cr}_{0.125}\text{Mn}_{0.125}$
W	$\text{MmNi}_2\text{Co}_2\text{Zr}_{0.1}$
X	$\text{MmNi}_2\text{Co}_2\text{Ti}_{0.1}$

第1図から明らかなように、 $\text{LaNi}_5$ 合金からなる負極Aを用いた電池は、充放電サイクルの繰返しにより急激に電池内圧力は増加し、40サイクルの繰返しにより、電池内圧力は $20\text{kg}/\text{cm}^2$ となり、放電容量は初期容量の半分以下となる。

また、従来型の負極Bを用いた電池は充放電40サイクル

までは $10\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下の電池内圧力であるが、70サイクルに達すると電池内圧力は $20\text{kg}/\text{cm}^2$ にも上昇する。したがって、 $\text{LaNi}_5$ 合金と同様に放電容量の低下が認められた。 $\text{LaNi}_5$ あるいは $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_{4.0}\text{Co}$ を用いた場合の電池内圧力上昇や放電容量低下の原因は、過充電時に正極から発生する酸素ガスにより酸化されることによる。さらに負極C~Xを用いた電池でもMm中のランタン含有量が25重量%、48重量%では、負極A,Bと同様に数十サイクルの繰り返しにより電池内圧力は $10\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上になる。しかし、3種以上の希土類金属の混合物であるMm中のランタン含有量が50~70重量%である負極C~Xを用いた電池では、充放電を200サイクル以上繰り返しても、充電末期の電池内圧力は $10\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下である。また、第2図に示したように、特にMm中のランタン含有量が55~65重量%の時、電池内圧力は $6\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下であり、非常に優れた密閉形アルカリ蓄電池が得られる。以上のように、Mm中のランタン含有量が50~70重量%で電池内圧力は低くなり、充放電サイクル寿命特性も良好となる。これは、過充電時に正極から発生する酸素ガス

を水に戻す能力が優れていることと、3種以上の希土類金属の混合物を用いているので、耐食性も良好となるためである。Mm中のランタン含有量が25重量%、48重量%では酸素ガスを水に戻す能力が小さいため、電池内圧力は高くなる。また、引用例の $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_{4.0}\text{Co}$ 合金を負極に用いた電池の場合は、希土類中のランタン含有量は49重量%であるが、2種の混合物を用いているため、耐食性、耐酸化性に劣り、酸素を水に戻す能力が充放電サイクルとともに低下し、電池内圧力が上昇する結果となる。

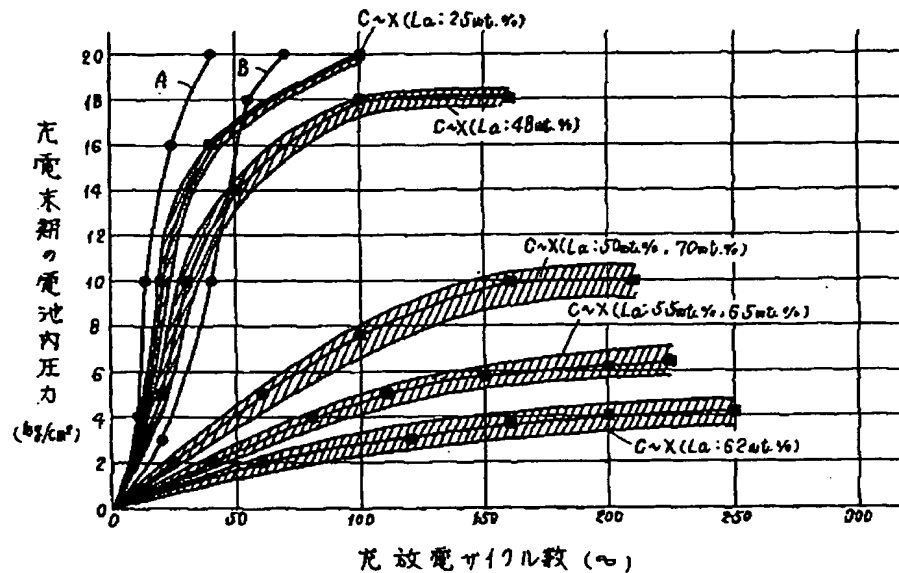
#### 発明の効果

以上のように、本発明によれば電池内圧力が上昇せず、サイクル寿命が良好で信頼性の高い密閉形アルカリ蓄電池が得られる。

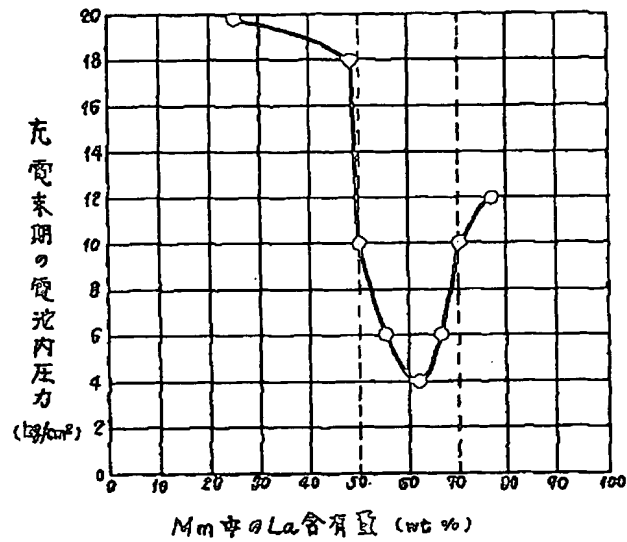
#### 【図面の簡単な説明】

第1図は各種合金を負極に用いた密閉電池の充電末期の電池内圧力の経時変化を示す図、第2図はMm中のランタン含有量と充電末期の電池内圧力の関係を示す図である。

【第1図】



【第2図】



フロントページの続き

(72)発明者 森脇 良夫  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 蒲生 孝治  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 柳原 伸行  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(56)参考文献 特開 昭60-89066 (J P, A)